09日本国特許庁(JP)

① 特許出願公告

報 (B2) 許 公

昭58-26376

識別記号

庁内整理番号

2040公告 昭和58年(1983)6月2日

C 08 L 83/04 C 08 K

CAF

7019-4 J 7342-4 J

発明の数 1

(全8頁)

and the second

1

図ゴム状に硬化しうるオルガノポリシロキサン組 成物

②特 願 昭52—115367

願 昭52(1977)9月26日 ②出

開 昭54-48853 ⑮公

③昭54(1979) 4 月17日

松本 安司 勿発

太田市大字牛沢 887 -35

者 村井 文治郎 70発 明

太田市飯塚町1317-2

者 河村 玲惠子 79発 明

太田市大字牛沢 887 -35

人 東芝シリコーン株式会社 包出 願

東京都港区六本木6丁目2番31号 15

理 人 弁理士 古谷 馨 何代

# 切特許請求の範囲

1 (A) 一般式  $R_a^1 R_b^2 SiO_4 - (a+b)$ 

(式中、R1はアルケニル基、R2は脂肪族不 飽和結合を含まぬ置換または非置換の1. 価炭化 水素基、aは1および2から選ばれた数、bは 0,1および2から選ばれた数で、a+bが1, 2 および 3 から選ばれた数を示す)で表わされ 25 る単位を分子中に少くとも2個有するオルガノ ポリシロキサン、100重量部

 $R_c^3H_dSiO_4-(c+d)$ (B) 一般式

(式中、R<sup>8</sup>は置換または非置換の1個炭化水 30 素基、cは0,1、および2から選ばれた数、 dは1および2から選ばれた数で、c+dが1, 2 および3 から選ばれた数を示す)で表わされ る単位を有し、かつケイ索原子に結合した水索 原子を分子中に少くとも 3 個有するすルガノハ 35 6 (B)のオルガノハイドロジェンポリシロキサン イドロジエンポリシロキサンを(A)のオルガノポ リシロキサン中のR11個に対してケイ素原子

に結合した水素原子の量が 0.5~4.0 個になる ような量

(C) ケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少 なくとも1個と、一般式

 $\equiv Si-Q^1-C-O-Q^2-Si(OR^4)$ 。(式中、 $Q^1$ 

およびQ2は直鎖状または分岐状のアルキレン 基、R4は炭素数1~4のアルキル基を示す) で表わされる基を分子中に少くとも1個有する 有機ケイ素化合物、1~10重量部、および

(D) 白金および白金化合物から選ばれた触媒を白 金として、(A)のオルガノポリシロキサンに対し T1~100pm

から成る、ゴム状に硬化しうるオルガノポリシ ロキサン組成物。

- 2 (A)の R<sup>1</sup> がビニル基である、特許請求の範囲 第1項記載の組成物。
- 3 (A)のオルガノポリシロキサンが一般式  $CH_2 = CHR_2^2SiO(R_2^2SiO)_nSiR_2^2CH = CH_2$ (式中、R<sup>2</sup>は前述のとおり、nは20~5,000 の数を示す)で表わされる、特許請求の範囲第1 項記載の組成物。
- 4 (A)のオルガノポリシロキサンが、一般式  $CH_2 = CH(CH_3)_2 SiO((CH_3)_2 SiO)_n Si(CH_3)_2 CH$  $= CH_2$

(式中、nは前述のとおり)で表わされる、特 許請求の範囲第1項記載の組成物。

5 (B)のオルガノハイドロジエンポリシロキサン が、一般式

 $R^{5}(CH_{3})_{2}SiO((CH_{3})HSiO)_{D}((CH_{3})_{2}SiO)_{1}Si(CH_{3})_{2}R^{5}$ (式中、R<sup>5</sup>は水素原子またはメチル基、pは1 ~100たゞしR<sup>5</sup>がメチル基のときpは3~ 100,qは0~100の数を示す)で表わされる、 特許請求の範囲第1項記載の組成物。

が、(CH<sub>3</sub>)₂HSiO<sub>1/2</sub>単位とSiO₂単位から成り、 ケイ素原子に結合した水素原子の含有量が0.3~

20

3

1.2 重量%である、特許請求の範囲第1項記載の組成物。

7 さらに無機質充塡剤を添加した、特許請求の 範囲第1項記載の組成物。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、比較的低温で硬化し、ブライマーを 使用することなく金属およびプラスチックなどの 基材に対して強固に接着する、自己接着性シリコ ーンゴム組成物に関する。

ヒドロシリル基とケイ素原子に結合したビニル 10 基との反応によつて硬化するシリコーンゴムはす でによく知られている。この種のシリコーンゴム は、耐熱性、電気絶縁性などにすぐれており、ま たシリカなどの充塡剤を配合したものは自己消火 性を有するために、電気・電子部品のポツテイン 15 グ、コイルの含浸などに用いられている。

しかしながら、とのようなシリコーンゴムは接着性を有しないために、電気・電子部品のポツテイングなどに用いた場合、部品とシリコーンゴムの間に生じた間隙から湿気が浸入し、これが原因 20 で部品の腐食や絶縁不良を起こすという欠点があった。

そこで、シリコーンゴムを、このような電気・電子部品に接着させるために、各種のブライマーが開発されている。しかし、これらのブライマー 25を用いることは、ブライマーの処理や乾燥に要する工程が追加されるために、煩雑である。また、多くのブライマーはトルエン、酢酸エチル、および/またはアルコール類のような溶剤を使用するために、ブラスチック製部品の表面を痛めたり、30塗料を溶かす怖れがあり、またその引火性や毒性に対する配慮が必要になる。

一方、シリコーンゴムの硬化に際し、その原料 組成物に適当な添加成分を加えることによつて、 シリコーンゴムに自己接着性を付与する試みがな 35 されてきた。 等に、 ビニル基含有ポリオルガノシロ キサンとヒドロシリル基含有ポリオルガノシロ キサンの間の付加反応によつて架橋をもたらし、 硬化を行う、いわゆる付加反応型シリコーンゴム に対して、第三成分として、ケイ素に結合した水 な素原子とトリアルコキシシリルアルキル基を有す るポリシロキサンを添加するもの(特開昭48ー 16952号公報)、アクリロキシアルキル基を 有するシランまたはシロキサンと有機過酸化物を 添加するもの(特開昭 50 - 26 8 5 5 号公報)、ケイ素原子にエポキシ基および/またはエステル基およびケイ素原子に直結した水素原子を有するポリシロキサンを添加するもの(特開昭 50 - 3 9 3 4 5 号公報)があるが、いずれも、電気・電子部品に用いる各種の基材に対して充分な自己接着性を示すには至つていない。

これらの不都合を改善すべく研究を重ねた結果、 本発明者らはさきに、ヒドロシリル基とケイ素原 子に結合したアルケニル基との反応によつて硬化 するシリコーンゴム組成物に、第三成分としてす キシラン基を有する不飽和炭化水素化合物を添加 することにより、比較的低温、短時間の加熱によ つて、金属、プラスチツクへの自己接着性が付与 されることを見出したが、この方法においては、 オキシラン化合物のオルガノポリシロキサンとの 相溶性が悪くて透明な組成物が得られないことや、 自己消火性がかえつて低下することなどの欠点が あつた。そとでさらに研究を進め、第三成分とし てオキシラン基、トリアルコキシシリル基、およ びヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサ ンを添加することによつてこれらの欠点を改良し、 さきに提案をなした(特願昭51-107459 号明細書参照)。この方法では、100℃に加熱 したときの自己接着性はきわめて優れているもの の、70℃での低温加熱では満足すべき自己接着 性が得られず、そのために基材や部品の材料が 100℃に耐える必要があるという制約があつた。 そとで、本発明者らはさらに研究を重ねた結果、 第三成分として、一般式

≡Si-Q¹-C-O-Q²-Si(OR⁴)<sub>3</sub> (式中、Q¹, Ⅱ O

Q²は直鎖状又は分岐状のアルキレン基、R⁴は炭素数1~4のアルキル基を示す。)で表わされる基およびヒドロシリル基を有する有機ケイ素化合物を添加することにより、70℃での低温加熱でも十分な自己接着性を有するオルガノポリシロキサン組成物を得ることを見出して、本発明をなすに至つた。

すなわち本発明は、

(A) 一般式 
$$R_a^1 R_b^2 SiO_{4-(a+b)}$$

(式中、R<sup>1</sup>はアルケニル基、R<sup>2</sup>は脂肪族不 飽和結合を含まぬ置換または非置換の1価炭化

水素基、aは1および2から選ばれた数、bは 0,1および2から選ばれた数で、a+bが1, 2および3から選ばれた数を示す)で表わされ る単位を分子中に少くとも 2個有するオルガノ ポリシロキサン、100重量部

### $R_c^3H_dSiO_4-(c+d)$ (B) 一般式

(式中、R3は置換または非置換の1価炭化水 案基、cは0,1、および2から選ばれた数、 dは1 および2から選ばれた数で、c+dが1,10 2および3から選ばれた数を示す)で表わされ る単位を有し、かつケイ素原子に結合した水素 原子を分子中に少くとも3個有するオルガノハ イドロジェンポリシロキサンを(A)のオルガノポ リシロキサン中のR<sup>1</sup> 1 個に対してケイ素原子 15 に結合した水素原子の量が 0.5~4.0 個になる ような最

(C) ケイ素原子に結合した水素原子を分子中に少 なくとも1個と、一般式  $\equiv Si - Q^1 - C - O - Q^2 - Si(OR^4)_3$ (式中、 20

 $Q^1$ ,  $Q^2$  は直鎖状または分岐状のアルキレン基、 R4は炭素数1~4のアルキル基を示す)で表わ される基を分子中に少くとも 1 個有する有機ケ

(D) 白金および白金化合物から選ばれた触媒を白 金として、(A)のオルガノポリシロキサンに対し T1~100pm

イ索化合物、1~10重量部、および

から成る、ゴム状に硬化しうるオルガノポリシ ロキサン組成物に関する。

本発明に用いられる(A)のオルガノポリシロキサ ンは、ケイ素原子に直結せるアルケニル基を1分 子中に少くとも2個有するもので、直鎖状でも分 岐状でもよく、またこれらの混合物でもよい。前 基、1-ブテニル基、1-ヘキセニル基などが例 示されるが、合成のしやすさからピニル基が最も 有利である。R<sup>2</sup> および他のシロキサン単位のケイ 素原子に結合した有機基としては、メチル基、エ チル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ド 40 デシル基などのアルキル基、フエニル基のような アリール基、スチレニル基、αーメチルスチレニ ル基のようなアラルキル基が例示され、さらに、

クロロメチル基、3,3,3-トリフルオロブロ ピル基などの置換炭化水素基も例として挙げられ る。これらのうち、合成のしやすさ、硬化後の良 好な物理的性質を保つのに必要なオルガノポリシ 5 ロキサンの重合度をもちながら硬化前の低い粘度 を保持する点から、メチル基が最も好ましい。上記の

RaRaSiO4-(a+b) 単位(式中、R1,R2,a

および b は前述のとおり)で表わされる単位は、 オルガノシロキサンの分子鎖の末端、途中のいず れに存在しても、またその双方に存在してもよい が、硬化後の組成物にすぐれた機械的性質を与え るためには、少くとも末端に存在することが好ま しい。また、組成物を注型、ポツテイング、被覆、 含浸などに用いるのに好ましい性質、特に硬化前 の適度の流れ性と硬化後のすぐれた物理的性質を 得るために、25℃における粘度が50~ 100,000cp、特に100~10,000cpの 範囲であることが好ましい。粘度がこれ未満だと、 硬化後に十分な伸びや弾性が得られず、粘度がと れを越えると注型やポツテイングその他の作業に おける作業性が著しく阻害されるからである。た

だし、室温で硬化する接着剤として用いる場合は、

10,000 cp以上の高粘度のものを用いても、

本発明に用いられる(B)成分のオルガノハイドロ ジェンポリシロキサンは、架橋により組成物を網 状化するために、ケイ素原子に結合した水素原子 を少くとも3個有することが必要である。R3なら 30 びにその他のシロキシ単位のケイ素原子に結合し た有機基としては、前述の(A)成分におけるR<sup>2</sup>と同 様なものが例示されるが、合成の容易さから、メ チル基が最も好ましい。かゝるオルガノハイドロ ジェンポリシロキサンは、直鎖状、分岐状、およ 記一般式におけるRiとしては、ビニル基、アリル 35 び環状のいずれであつてもよく、またとれらの混 合物でもよいが、特に、次の(1)~(3)に示すような 範囲の直鎖状および分岐状のものが、硬化後の組 成物に良好な物理的性質を与えるうえで好ましい。

- (1) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HSiO<sub>1</sub>/単位とSiO<sub>2</sub>単位から成り、 ケイ索原子に結合した水索原子の含有量が0.3 ~1.2重量%の範囲である分岐状オルガノハイ ドロジエンポリシロキサン
- (2) 一般式

25 なんら問題ない。

**—163 —** 

7

$$CH_{3} - CH_{3} + C$$

(たゞしpは3~100、qは0~100の 数を示す)で表わされ、ケイ素原子に結合した 水素原子の含有量が 0.5~1.6重量多の範囲で ある直鎖状オルガノハイドロジエンポリシロキ サン、

## (3) 一般式

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ I \\ -SiO \\ CH_{a} \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ I \\ SiO \\ CH_{a} \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ SiO \\ CH_{3} \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ Si-O \\ CH_{3} \end{array} \begin{array}{c} CH_{3} \\ I \\ CH_{3} \end{array}$$

(たいしpは1~100、qは0~100の 数を示す)で表わされ、ケイ素原子に結合した 水素原子の含有量が0.5~1.6重量多の範囲で ある直鎖状オルガノハイドロジエンポリシロキ 20 サンヘ

これらのうち、合成のしやすさでは(2)が最も好 ましく、硬化後の組成物に優れた機械的性質を与 える点では(1)が最も好ましく、(3)がこれに次ぐ。

個に対し、(B)成分中のケイ索原子に結合した水索 原子が0.5~4.0個、好ましくは1.0個~3.0個 となるような量が良い。これよりも水素原子が少 なすぎると組成物の硬化が十分に進行せず、硬化 後の組成物の硬さが低くなるし、多すぎると硬化 30 後の組成物の物理的性質と耐熱性が低下するから

本発明に用いられる(C)の有機ケイ素化合物は、 本発明のオルガノポリシロキサン組成物を自己接 着性にする、本発明の必須成分である。これはケ 35 イ素原子に結合した水素原子を分子中に少くとも 1個有するとともに、さらに、一般式  $\equiv Si - Q^1 - C - O - Q^2 - Si(OR^4)$ 。(式中、

Q¹,Q²およびR⁴は前述のとおり)で表わされ 40 る基を分子中に少くとも1個有するもので、通常、 シラン誘導体またはポリシロキサン誘導体である が、合成のしやすさからは、SiーH結合と

≡ Si −Q¹ − C − O − Q² − Si (OR⁴)。 が別個の

シロモサン単位に含まれるポリシロキサン骨格を もつものであることが好ましい。Q1は合成の容 易さと耐加水分解性から、炭素原子数2個または それ以上の炭素鎖から成る炭化水素基、特に一般 式ーCH。CHー(式中、R6は水素原子またはメ

チル基から選ばれる1価の基を示す)で表わされ 10 るものが好ましい。またQ2は耐加水分解性から、 炭素原子数 3 個またはそれ以上の炭素鎖から成る 炭化水素基、特にプロピレン基が好ましい。 R<sup>4</sup> はメチル基、エチル基、プロピル基、イソブロピ ル基、およびブチル基が例示される、炭素数1~ 15 4のアルキル基を示すが、良好な接着性を与える 点では、メチル基およびエチル基が好ましい。こ のような側鎖を含むシロキサン単位は、分子中の 一部 Si-H 結合にアクリル酸またはメタクリル 酸のトリアルコキシシリルプロピルエステルを付 加せしめるなどの方法で合成することができる。 このような有機ケイ索化合物のシロキサン骨格は、 環状でも鎖状でもよく、あるいは両者の混合物で もよいが、合成の容易さから、環状ポリシロキサ ン骨格をもつものが最も好ましい。環状の場合、 (B)成分の使用量は、(A)成分中のアルケニル基1 25 合成の容易さから、シロキサン環を形成するケイ 素原子の数は3~6個、好ましくは4個のものが 用いられる。鎖状の場合分子量が大きいと粘度が 高くなつて合成や取扱に不便になるので、シロキ サン鎖を形成するケイ素原子は2~20個、好ま しくは4~10個のものが用いられる。

> (C)成分の使用量は、(A)成分100重量部あたり 1~10重量部の範囲である。1重量部未満では 十分な接着力が得られず、10重量部を越えると、 硬化して得られる弾性体の機械的性質が劣るから である。

本発明で用いられるDD成分の白金および白金化 合物から選ばれる触媒は、AI成分のアルケニル基 と(B)成分のヒドロシリル基との間の付加反応を促 進するもので、白金の単体、塩化白金酸、白金ー オレフイン錯体、白金ーアルコール錯体、白金配 位化合物などが例示される。(D)成分の使用量は、 (A)成分に対し、白金原子の量で1~100mの範 囲である。1 四未満では効果がなく、100 四を 越えても特に硬化速度の向上などが期待できない。

本発明の組成物には、必要に応じて無機質充填 剤を添加することにより、その用途に適した流れ 性、硬化後の硬さ、引張強さ、伸び、モジユラス などを与えることができる。無機質充塡剤として は、煙霧質シリカ、シリカエアロゲル、沈澱シリ 5 カ、粉砕シリカ、けいそう土、酸化鉄、酸化亜鉛、 酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、 炭酸亜鉛、カーボンブラツクなどが例示される。 とれら充塡剤の使用量は、本発明の目的を損わな いかぎり任意とされる。

本発明の組成物は、70℃という低い温度の加 熱でも、金属やブラスチツクに対して優れた接着 力を有する。これは、(C)成分の、エステル結合お よびその両側の炭素原子鎖を介してケイ素原子に 結合したトリアルコキシシリル基のかわりに、① 15 ラシロキサン 0.2部、および塩化白金酸のイソブ かゝるエステル結合を有せず、単に炭素原子鎖を 介してケイ素原子に結合したトリアルコキシシリ ル基を有するもの、②炭素原子鎖ないし酸素原子 を含む炭素原子鎖を介してケイ素原子に結合した エポキシ基を有するものと比較すると明瞭である。20 均一に混合して、本発明の組成物 1 1 および比較 ①の場合は接着力が十分でなく、②の場合は、 100℃以上の加熱で優秀な接着力を発揮するに もかゝわらず、70~80℃の加熱では接着力が 得られないのに対し、本発明の組成物は70~ 80℃の加熱でも良好な接層力を示す。 本発明の組成物は、電気・電子部品のポツテイ

ング、コイルの含浸などに用いられ、特に函体と して耐熱性の低いプラスチツクが用いられている 場合や、他に耐熱性の低い物質が組み込まれてい る場合に有用である。

以下、本発明を実施例によつて説明する。実施 例において、部はすべて重量部を表わす。

実施例 1

25℃における粘度3,200 cSt の両末端ジメ チルビニルシリル基閉塞のジメチルポリシロキサ 10 ン100部、25℃における粘度15cStの両末 端トリメチルシリル基閉塞のメチルハイドロジエ ンポリシロキサン 2部、粒径 2μの石英粉末 50 部、酸化チタン2部、1,3,5,7ーテトラメ チルー1,3,5,7ーテトラビニルシクロテト ロピルアルコール溶液、白金として 0.0 5部を均 一に混合、分散せしめてベース組成物1を調製し た。とのベース組成物100部に、下記の有機ケ イ素化合物A~Dを第1表に示される量添加して 例組成物12~14を調製した。これらの組成物 をアルミニウム板に塗布し、(a)150℃で1時間、 (b) 1 0 0 ℃で 1 時間、および(C) 7 0 ℃で 8 時間の 3 つの条件でそれぞれ加熱し、硬化せしめた。各 25 種硬化条件における接着性は第1表のとおりであ つた。

D

$$CH_{8}$$
 $O$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{3}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{3}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{3}$ 
 $CH_{3}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{2}$ 
 $CH_{3}$ 
 $CH_{3}$ 

1 表

			本発明例 比 較 例				
			組成物11	組成物12	組成物13	組成物14	組成物15
有機ケイ素化合物		種類	A	В	С	D	_
		量(部)	3	3	3	3	-
接	硬化乡	条件 (a)	0	0	0	0	××
澄	"	(p)	0	×	×	0	××
性	"	(c)	0	×	×	×	××

(注) ○印:接着性良(はがれない)

×印: # 不良(容易にはがれる)

XXED: 〃 (接着しない)

また組成物11について、厚さ2㎜のエポキシ 樹脂板とアルミニウム板の間に流し込んで、70℃ 40 ン100部、粒径5μの石英粉末150部、酸化 で 8時間の加熱で硬化せしめたものの剪断接着力 は11.4 kg/cml、 凝集破壊率は100%であった。 実施例 2

25℃における粘度550 cSt の両末端ジメ

チルビニルシリル基閉塞のジメチルポリシロキサ 鉄4部、白金として渡度2%の塩化白金酸オクテ ン錯体 0.0 2 部、(CH<sub>3</sub> ) HSiO<sub>1</sub> / 単位と SiO<sub>2</sub> 単位から成り、ケイ累原子に結合した水素原子を 0.8 重量%含有するオルガノハイドロジェンポリ シロキサン(25℃における粘度20 cSt)3部を均一に混合してベース組成物を得た。このベース組成物100部に、実施例1に用いられた有機ケイ素化合物Aおよび下記の有機ケイ素化合物E、Fを第2表に示される量添加して均一に混合し、本発明の組成物21,22および比較例組成物23を調製した。これらの組成物を50mx×25mm\*

\*× 2 mmのフェノール樹脂の 2 枚の板の間に流し込んだのち、90℃で 2 時間加熱することによつて硬化せしめ、剪断接置力を測定したところ、第2表で示すような結果を得た。また、これらの組成物を厚さ 2 mmのシート状に100℃で成形、硬化せしめた硬化物の物理的性質を、JIS K6301によつて測定して、第2表に併記した。

CH<sub>3</sub>

$$CH_3$$
 $CH_3$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $CH_2$ 
 $CO(CH_2)_3$ 
 $CO(CH_2)_3$ 
 $CO(CH_3)_3$ 
 $C$ 

F 
$$CH_3 O$$
  
 $CH_2 = C - CO(CH_2)_8 Si (OCH_3)_8$ 

\*たとき、それぞれ12.7kg/㎡および100%を示した。組成物23について同様の硬化条件で接着を試みたが、硬化した組成物は手で容易に基材から引き組がされてしまった。

なお、組成物 2 2 について、硬化条件を 7 0 ℃、20 から引き剝がされてしまつた。 6 時間として剪断接着力および凝集破壊率を調べ\*

第 2 表

	-	本 発 明 例		比較例	
		組成物21	組成物 2 2	組成物23	
+40 L / = 1. A & L	種類	A	E	F	
有機ケイ案化合物	量(部)	2. 5	3	4	
剪断接着力、 kg/cml		1 7.8	1 5.0	5. 2	
<b>聚集破壞率</b>	%	100	100	8 0	
硬 さ (JIS)		68'	6 5	5 0	
引張強さ、 kg/	cni	3 6	3 0	1 4	

#### 奥施例 3

E

25℃における粘度5,000 cStの両末端ジメ 35 チルビニルシリル基閉塞のジメチルポリシロキサン90部、(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>単位43モルダ、SiO<sub>2</sub> 単位50モルダおよび(CH<sub>2</sub>=CH)(CH<sub>3</sub>)SiO単位7モルダから成るオルガノポリシロキサン5部、25℃における粘度50,000cStの両末端ジメ 40チルビニルシリル基閉塞のジメチルポリシロキサン5部、煙霧質シリカ1.5部、酸化チタン2.5部、粒径5μの粉砕シリカ40部、白金として濃度19の塩化白金酸の2-エチルへキサノール溶液0.2

部を均一に混合して、ベース組成物を得た。このベース組成物100部に、第3表に示される量の、実施例1で用いられた有機ケイ素化合物A又は下記に示す有機ケイ素化合物G、ならびに両末端トリメチルシリル基閉塞の25℃における粘度20cStのメチルハイドロジェンポリシロキサン2部を添加して均一に混合し、組成物31および32を調製した。各種被置体に対し、80℃で4時間加熱することによって接着を行つて剪断接着力を測定した結果を、第3表に示す。なお、凝集破壊率はいずれの場合も100%であった。

15

16

 $CH_3$  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3OC-CH-CH_2(CH_3)_2SiO((CH_3)HSiO)_2Si(CH_3)_2H$ 

第 3 表

		剪断接着力、kg/cni	
		組成物31	組成物32
有機ケイ素化合物	種 類	A	G
78 10 7 7 7 7 NO 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	量(部)	3	3
アルミニウム		1 6.4	1 4.8
ステンレス		1 4. 2	1 3.8
エポキシ樹脂		1 2.1	1 2.5
ポリエステル樹脂		1 3. 2	1 3.0
フェノール樹脂		1 4.5	1 3:8
ポリプチレンテレ:	フタレート	1 2.0	1 2.2
メラミン樹脂		1 1.8	1 2.0
ポリ塩化ビニル(葡	更質 )	1 2.4	1 2.0

# 実施例 4

G

20 \*第 4 表に示されたビニル基含有 オルガノポリシロ + サンを用いて、ベース組成物 2 ~ 4 を調製した。

実施例2で用いられた両末端ジメチルビニルシリル基閉塞のジメチルポリシロキサンのかわりに、\*\*

第 4 表

ベース組成物	ビニル基含有オルガノポリシロキサン						
	両 末 端	シロキサン組成(モル多)	粘 度 (25℃) cSt	量(部)			
2	トリメチルシリル基	メチルビニルシロキサン 6	2,5 0 0	100			
		ジメチルシロキサン 94					
3	ジメチルビニルシリル基	ジフェニルシロキサン 5	3,500	100			
:		ジメチルシロキサン 95					
4	ジメチルビニルシリル基	3,3,3ートリフルオロ 8 プロピルメチルシロキサ ン	2,8 0 0	100			
		ジメチルシロキサン 92					

これらのベース組成物のおのおの100部に、 厚さ2mmの2枚の 実施例1で用いられた有機ケイ素化合物Aを3部 90℃で3時間加 添加して均一に混合して得た組成物を、それぞれ 40 接着性を示した。

厚さ 2 mmの 2 枚のアルミニウム板の間に流し込み、 90℃で 3 時間加熱したところ、いずれも良好な 3. 接端性を示した。